

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-138025  
(P2003-138025A)

(43)公開日 平成15年5月14日(2003.5.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 3/16	C E Q	C 0 8 J 3/16	C E Q 4 F 0 7 0
// C 0 8 L 21:02		C 0 8 L 21:02	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-340812(P2001-340812)

(22)出願日 平成13年11月6日(2001.11.6)

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 渡辺 一孝

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク  
ヤマ内

(72)発明者 谷田部 修

山口県徳山市御影町1-1 株式会社トク  
ヤマ内

Fターム(参考) 4F070 AA05 AA08 AC23 AC74 AE14  
CA06 DA32 DA38 FA12

(54)【発明の名称】 シリカ充填ゴムの製造方法

(57)【要約】

【課題】SBR等のゴム中にシリカを高度に分散したシリカ充填ゴムを、特別な機械的混練等の作業を必要とせずに、生産性良く製造するためのシリカ充填ゴムの製造方法を提供する。

【解決手段】ゴムラテックスとシリカの混合溶液と、カチオン性化合物とを混合して共凝固せしめる。この際、シリカは湿式シリカを水性懸濁液として使用することが好ましく、この場合、生成した湿式シリカを、乾燥工程を経ないスラリー状あるいは湿ケーキ状で得、これを使用して水性分散液を調整することが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴムラテックスとシリカとの混合溶液と、カチオン性有機塩とを混合して該ゴムとシリカとを共凝固せしめることを特徴とするシリカ充填ゴムの製造方法。

【請求項2】 カチオン性有機塩がカチオン性高分子及び／又はカチオン性界面活性剤である請求項1記載のシリカ充填ゴムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ充填ゴムの新規な製造方法に関する。詳しくは、SBR（スチレン-ブタジエンラバー）等のゴム中にシリカを高度に分散したシリカ充填ゴムを生産性良く製造するためのシリカ充填ゴムの製造方法を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】シリカは、従来から各種ゴムの補強充填剤として広く使用されている。かかるシリカのゴムへの充填は、一般的に、バンバリーミキサー、オープンロール、ニーダー等の機械的混練装置を用いて配合する方法が広く行われている。

【0003】近年、シリカは、低燃費性と高グリップ性を両立させるために、カーボンブラックに替わる乗用車向けタイヤ用充填剤として注目されている。しかしながら、シリカは、親水性で強い自己凝集性をもっているため、疎水性であるカーボンブラックと比較して、疎水性であるゴム中へ良好に分散させることは容易でなく、混練時間が長くなるばかりか、分散不良が起こりやすい。この分散不良により、得られるシリカ充填ゴムは加工性に劣り、引張強度や耐摩耗性等の特性が十分に改善されないという問題を有している。このような理由により、ゴムに混練するためのシリカの物性設計も制限されているのが現状である。

【0004】一方、水中にゴム粒子が分散しているゴムラテックスとカーボンブラックを適当な割合で混合・分散させた溶液に硫酸等の酸を混合して、ゴムラテックス中のゴムとカーボンブラックとを共沈澱させてゴムとカーボンブラックとの共凝固物を得る、いわゆる「共凝固」させる操作により、カーボンブラック充填ゴムを得る方法が提案されている（特開昭59-49247号公報）。

【0005】しかしながら、カーボンブラックを使用してゴムとの共凝固物を得る方法をシリカに適用して、シリカ充填ゴムを製造することは困難であった。即ち、カーボンブラックと同様な方法でゴムとシリカとを共凝固させた場合、前述のように、シリカ表面が親水性であること及び自己凝集性が強いことから、殆どのシリカとゴムが各々別々に凝集、沈殿してしまうため、ゴム中にシリカが十分に取込まれず、目的とする充填量をほぼ均一に有するシリカ充填ゴムを得ることは困難であった。

10

20

30

40

50

【0006】上記の課題を解決するために、米国特許4482657号には、平均粒子径が10nm～100nmと微細なシリカの水性懸濁液に、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド等一つの長鎖のアルキル基と3つのメチル基を有する第4級アンモニウム塩を加えて予めシリカの表面を処理した後、ゴムラテックスと該シリカとを適当な割合で混合・分散させた溶液に硫酸等の酸を混合してゴムとシリカとを共凝固させる方法が開示されている。また、特開2001-213971号公報には、平均粒子径が1μm以下であるシリカの水性懸濁液にカチオン性高分子を加えて予めシリカの表面を処理した後、ゴムラテックスと該シリカとを適当な割合で混合・分散させた溶液に硫酸等の酸を混合して、ゴムとシリカとを共凝固させる方法が開示されている。

【0007】しかしながら、上記した方法により表面処理したシリカを用いてゴムとシリカとを共凝固させた場合、ゴム中にシリカが均一に取り込まれ、目的とする充填量のシリカ充填ゴムは得られるものの、共凝固で得られる生成物の粒子が小さく、ろ過性が極めて悪く、シリカ充填ゴムの生産性が極めて低下し、工業的な実施が困難であるという問題がある。また、ろ過性を改良するために平均粒子径が1μmを超えたシリカを用いた場合には、ゴム中にシリカが均一に取り込まれ難いという問題があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ゴム中にシリカが均一に取り込まれた共凝固物よりなるシリカ充填ゴムを生産性良く、簡便に製造することが可能なシリカ充填ゴムの製造方法を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記技術課題を解決すべく鋭意研究を行なってきた。その結果、ゴムラテックスとシリカを予め混合した混合溶液を調整し、該混合溶液とカチオン性高分子やカチオン性界面活性剤の如きカチオン性有機塩とを混合することによりゴムとシリカとの共凝固が進行し、使用するシリカの粒子径を問わず、ゴムとシリカとが均一に混合した共凝固物が得られること、及びかかる共凝固によって得られた共凝固物であるシリカ充填ゴムはろ過性が極めて良好であることにより、共凝固によるシリカ充填ゴムの工業的な製造を可能とし、上記課題を全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、ゴムラテックスとシリカとの混合溶液と、カチオン性有機塩とを混合して該ゴムとシリカとを共凝固せしめることを特徴とするシリカ充填ゴムの製造方法である。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるゴムラテックスは何等制限されない。例えば、天然ゴムラテッ

クスまたは乳化重合系のゴムラテックス等より適宜選択して使用することができる。例えば、好ましい乳化重合系のゴムラテックスとして、共役ジエン系のゴムラテックスが挙げられる。中でも、SBR系ゴムラテックス等の共役ジエン-芳香族ビニル共重合体のゴムラテックスが好ましい。

【0012】また、ゴムラテックスとして、アミノ基、エポキシ基等の官能基を導入した変性ゴムラテックスや、ゴムラテックス中に界面活性剤で懸濁させたプロセスオイルを混合した油展系のゴムラテックスなどを用いることもできる。

【0013】本発明によって得られたシリカ充填ゴムをタイヤ用途に用いる場合には、タイヤの性能を勘案すると、SBR系ゴムラテックスを用いることが好適である。

【0014】上記ゴムラテックス中のゴム成分の濃度は特に限定されず、後述するシリカ及びカチオン界面活性剤との混合形態や共凝固条件などに応じて適宜決定すれば良い。通常はゴム成分の濃度が10～30重量%の範囲のものが好適である。

【0015】本発明において用いられるシリカは、公知のものが特に制限なく使用される。例えば、乾式シリカ、湿式シリカ、ゾルーゲル法シリカ、コロイダルシリカ等が挙げられる。上記シリカの製造方法も特に制限されず、公知の方法によって製造することができる。一般に、上記乾式シリカは、一般に、四塩化珪素を酸水素炎中で燃焼させて得ることができ、また、湿式シリカは、珪酸ソーダを鉍酸で中和することによって沈殿状シリカ（沈澱法シリカ）として得る方法、或いはゲル状シリカ（ゲル法シリカ）として得る方法が挙げられる。さらに、ゾルーゲル法シリカは、テトラエメキシシランやテトラエトキシシラン等の珪素アルコキシドを酸性あるいはアルカリ性の含水有機溶媒中で加水分解することによって得ることができる。更にまた、コロイダルシリカは、珪酸ソーダ水溶液を電気透析により脱アルカリすることによって得る方法が代表的である。

【0016】上記シリカのうち、本発明においては、生産性に優れる湿式法シリカ、中でも沈澱法シリカを用いることが好ましい。また、珪酸ソーダの中和に使用する鉍酸の一部もしくは全部として硫酸アルミニウムを用いて中和反応せしめて得られる金属塩を多く含有した沈澱法シリカも用いることもできる。

【0017】上記湿式シリカをゴム用の充填剤として用いる場合を勘案すると、比表面積が50～500m<sup>2</sup>/g、吸油量が100～400cm<sup>3</sup>/100gであるものが好適に使用される。

【0018】尚、本発明において、比表面積及び吸油量は、後記の実施例に示す方法によって測定した値である。

【0019】本発明で用いられるシリカは、ゴムラテッ

クスとの混合溶液を調整する前に、湿式法、乾式法等、公知の処理方法を用いて、公知のシランカップリング剤で処理しても良い。また、後記の混合溶液の調整の際、該シランカップリング剤を添加して処理することも可能である。

【0020】本発明で用いられるカチオン性有機塩は、水に溶解させた際に、有機部分がカチオン性を示す化合物であれば何等制限なく使用することができる。例えば、アミン塩型、第4級アンモニウム塩型等の有機カチオンとアニオンとよりなる塩が代表的である。また、該塩を構成するアニオンとしては、塩素イオン、臭素イオンが一般的である。

【0021】アニオン性有機塩としては、これらのうち、一つの分子中に疎水基とカチオン性の親水基を有するカチオン性界面活性剤、高分子の主鎖にカチオン性の親水基が分岐した構造を有するカチオン性高分子が好適である。

【0022】カチオン性界面活性剤の具体例として、ラウリル基、セチル基、ステアリル基、オレイル基等のアルキル基を有する1～3級のアミン基、トリメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム基、ピリジウム基等を親水基として有する疎水基よりなる有機カチオンとアニオンとよりなる塩が挙げられる。これらのうち、アルキルジメチルアミン基等の第3級アミン基、アルキルトリメチルアンモニウム基等の第4級アンモニウム基を有するものが特に好ましい。

【0023】カチオン性界面活性剤をより具体的に例示すれば、セチルアミン塩酸塩、セチルジメチルアミン塩酸塩、セチルジメチルアンモニウムクロライド、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリルアミン塩酸塩、ステアリルジメチルアミン塩酸塩、ステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0024】また、カチオン性高分子の具体例としては、上記親水基の他、アリルアミン基、ジアリルアミン基、ジアリルジメチルアンモニウム基等を親水基として有する高分子よりなる有機カチオンとアニオンとよりなる塩が挙げられる。これらのうち、ジアリルアミン基等の第3級アミン基、ジアリルジメチルアンモニウム基等の第4級アンモニウム基を有する高分子が特に好ましい。

【0025】カチオン性高分子をより具体的に例示すれば、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリジアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート、ポリジアルキルアミノエチルメタクリルアミド、ポリジアルキルアミノエチルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドアミン、ジシアンジアミド-ホルマリン縮合物、ジシアンジアミドポリアルキル-ポリアルキレ

ンポリアミン縮合物、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の化合物の塩酸塩、更にポリジアルリジメチルアンモニウムクロライド及びそのアクリルアミド等の共重合物、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライド4級塩等を挙げることができる。

【0026】本発明において、ゴムラテックスとシリカとの混合溶液を調整する方法は特に制限されない。一般的には、ゴムラテックスとシリカを、ディスパーやホモジナイザー等の一般的な分散装置を用いて混合する方法が採用される。

【0027】この場合、シリカはゴムラテックスに直接添加しても良いし、シリカを水性懸濁液とした後、ゴムラテックスと混合しても良いが、水性懸濁液として使用するのが好ましい。即ち、水性懸濁液とすることにより、シリカとゴムラテックスとの分散が容易になるだけでなく、ゴムラテックスとの混合溶液とした際のシリカの平均粒子径の調整も容易となる。該水性懸濁液中のシリカの濃度は、通常は、1～20重量%のものが好適に使用される。

【0028】上記シリカの水性懸濁液の製造において、湿式シリカを使用する場合、生成した湿式シリカを、乾燥工程を経ないスラリー状あるいは湿ケーキ状で得、これを使用して上記水性分散液を調整することが好ましい。即ち、乾燥工程を経ないことにより、乾燥時の乾燥収縮による自己凝集による分散不良のデメリットを避けることができる。

【0029】また、ゴムラテックスとシリカとの混合溶液の調製は、別途混合槽を設けて行うのが一般的であるが、前記シリカの水性懸濁液を使用する場合は、ゴムラテックスと該シリカの水性懸濁液とをカチオン性有機塩と混合する直前に、静的混合機を用いて混合しても良い。

【0030】本発明において、ゴムラテックスとシリカとを混合する際の温度、pHは特に制限されない。一般には、上記温度は30℃～80℃であり、上記pHはゴムラテックス中のゴムが凝固しない範囲で選択すれば良い。

【0031】本発明において、ゴムラテックスへのシリカの配合量は、特に限定されず、得られるシリカ充填ゴムの目的とする用途に応じて適宜決定されれば良い。一般には、ゴムラテックス中のゴム成分100重量部に対してシリカ20～500重量部、好ましくは30～300重量部となるように決定することが好ましい。そのうち、得られるシリカ充填ゴムをタイヤ用途に用いる場合、シリカの配合量はゴムラテックス中のゴム成分100重量部に対して20～100重量部が好適であり、より好ましくは、30～80重量部である。

【0032】本発明において、上述したゴムラテックスとシリカとの混合溶液中に存在するシリカの平均粒子径は、特に限定されないが、該混合液中での再凝集性、得

られるシリカ充填ゴムの強度、硬度等の物性を勘案すれば、0.1～50 $\mu$ mの範囲に調整されることが好ましい。即ち、平均粒子径を0.1 $\mu$ m以上にすることにより、シリカの自己凝集性による分散不良を防ぐことができ、得られるゴムの硬度が良好になる。一方、平均粒子径を50 $\mu$ m以下とすることにより、得られるシリカ充填ゴム中のシリカの分散が良好となり、高い強度を有するシリカ充填ゴムを得ることができる。

【0033】特に、得られるシリカ充填ゴムをタイヤ用途に使用する場合、上記シリカの平均粒子径は1 $\mu$ m～30 $\mu$ mとすることが好ましい。

【0034】上記シリカの平均粒子径は、シリカをボールミル、ナラミル、ミクロミル、ジェットミル等を用いて粉砕する乾式粉砕法、ホモジナイザー、コロイドミル、高圧ホモジナイザー等を用いて粉砕する湿式粉砕法により、調整することができる。

【0035】また、上記シリカの平均粒子径の調整は、上記粉砕方法を適宜採用して、ゴムラテックスと混合する前に調整しても良いし、ゴムラテックスと混合した後に調整しても良い。

【0036】本発明においては、ゴムラテックスとシリカとを予め混合して混合溶液とした後、次いで、カチオン性有機塩と混合することが重要である。即ち、上記混合方法により、共凝固の際にシリカとゴムが互いに分離せず、ゴム中にシリカが均一に分散し、目的とした量のシリカを含有したシリカ充填ゴムが得られる。特に、平均粒子径が1 $\mu$ m以下のシリカを用いた場合、共凝固で得られるシリカ充填ゴムの粒子径が大きく、従来の方法と比較して過性が大幅に向上し、該シリカ充填ゴムの生産性が著しく向上する。さらに驚くべきことに、従来共凝固が達成できなかった平均粒子径が1 $\mu$ mを超えたシリカを用いた場合にも、1 $\mu$ m以下のシリカを用いた場合と同様にゴム中にシリカが均一に分散したシリカ充填ゴムを得ることが可能である。また、この場合もシリカ充填ゴムの汎用性も極めて良好である。

【0037】本発明において、上記ゴムラテックスとシリカとの混合溶液と、カチオン性有機塩との混合方法の具体的な態様は、特に制限されないが、代表的な態様を例示すれば、該混合溶液に、カチオン性有機塩をそのまま、好ましくは水溶液として添加する方法、カチオン性有機塩の水溶液にゴムラテックスとシリカの混合液を添加する方法、ゴムラテックスとシリカの混合溶液と、カチオン性有機塩をそのまま、好ましくは水溶液として、予め準備しておいた適当な量の水の中に同時に添加する方法など挙げられる。

【0038】上記カチオン性有機塩を水溶液として使用する場合、その水溶液の濃度は、0.1～10重量%であるのが好ましい。

【0039】上記混合は、ディスパーやホモジナイザー等の一般的な分散装置を用いて混合する方法が好適に採

用される。

【0040】ゴムラテックスとシリカの混合溶液とカチオン性有機塩とを混合する際の温度は特に制限されないが、30℃～80℃が好適である。

【0041】本発明において、上記混合によりゴムとシリカとの共凝固が進行する。この場合、カチオン性有機塩は共凝固により得られる共凝固物であるシリカ充填ゴム中に一部或いは殆ど全部が取り込まれる。

【0042】上記共凝固に際しては、硫酸等の酸を併用することもできる。また、共凝固が完了した際のpHについて、硫酸等の酸を添加してpHを7以下に調整することができる。

【0043】ゴムとシリカとの共凝固において、上記カチオン性有機塩の使用量は、シリカ100重量部に対して0.5～20重量部が好適であり、1～10重量部がより好適である。

【0044】本発明において、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、カーボンブラック等の充填剤、老化防止剤、活性剤、可塑剤等の添加剤を適宜配合しても良い。

【0045】本発明で得られる共凝固物のろ過、水洗、脱水、乾燥等、各々の工程についても特に制限されることはなく、一般的に用いられる方法を適宜使用すれば良い。代表的な態様を例示すれば、共凝固により生じるゴムとシリカとの共凝固物（以下、クラムともいう）と液体成分（以下、セラムと記す）をろ過により分離し、得られたクラムを水洗し、ろ過後、スクイザ等で水分を絞って脱水し、粒状に粉碎した後に熱風式乾燥機にて乾燥し、ペレット状、あるいはブロック状に成形する方法が好適に採用される。また、クラムとセラムを分離することなく、噴霧乾燥することにより、クラムを粉状に成形することもできる。

【0046】本発明の方法により得られたシリカ充填ゴムは、そのまま使用しても良いし、未充填ゴムと共に混練して、シリカが所定の濃度となるようにに用いても良い。

#### 【0047】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における各種物性は、下記の方法により測定した。

#### 【0048】（1）平均粒子径

光散乱回折式の粒度分布測定装置（コールター社製、コールターLS-230）を用いて体積基準中位径を測定し、この値を平均粒子径として採用した。なお、測定に際しては、分散媒（水）の屈折率として1.322、シリカの屈折率として1.458を測定時の定数として使用した。

#### 【0049】（2）比表面積

JIS K6220により、BET一点法により求めた。

#### 【0050】（3）吸油量

JIS K6220により求めた。

#### 【0051】（4）シリカ含有率

熱分析装置TG/DTA（セイコー電子工業製TG/DTA320）を用いて、乾燥試料の空气中での熱分解後の残分率及び150℃までの重量減少率を測定し、下記式を用いて算出した。測定条件は、空气中で昇温速度20℃/min、到達温度600℃、600℃での保持時間20分で行った。

【0052】シリカ含有率（%）＝燃焼残分率／（100－150℃までの重量減少率）

（5）300%モジュラス、引張強度、伸びJIS K6301の引張応力試験法により測定した。

#### 【0053】（6）摩耗減量

アクロン式摩耗試験機を用い、予備擦り100回後の重量と本擦り1000回後の重量の減量から求めた。

【0054】なお、本発明で用いたシリカは、以下の方法により合成した。

【0055】（シリカ合成方法）温度調節機付きの10Lステンレス製反応容器に珪酸ナトリウム水溶液（SiO<sub>2</sub>濃度：10g/L、モル比：SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O＝3.41）2624mlを投入し、90℃に昇温した。次いで、22w/v%硫酸746mlと珪酸ナトリウム水溶液（SiO<sub>2</sub>濃度：90g/L、モル比：SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O＝3.41）4458mlを同時に105分かけて投入した。10分間熟成後、22w/v%硫酸172mlを15分かけて投入した。上記反応は反応液温度を90℃に保持し、反応液を常時攪拌しながら行い、最終的に反応液のpHが3.2のシリカスラリーを得た。これをろ過、水洗し、シリカ湿ケーキとした。

【0056】得られたシリカの比表面積は、203m<sup>2</sup>/gであり、吸油量は200ml/100gであった。

#### 【0057】実施例1

上記方法で合成したシリカ湿ケーキを用い、シリカ濃度が13重量%になるように純水を混合し、ホモジナイザーを用いて10分間攪拌、粉碎し、シリカの水性懸濁液を得た。得られた水性懸濁液中のシリカの平均粒子径は15μmであった。次に、純水800gとシリカの水性懸濁液400gとSBRゴムラテックス（固形分：22重量%）480gを混合・攪拌した。この混合溶液に3重量%の濃度に調整したジアルルメチルアミン塩酸塩重合体の水溶液52gを攪拌しながら添加し、共凝固させた。この共凝固物を定量ろ紙（アドバンテック東洋（株）製定量ろ紙No.5A）を用いて、吸引ろ過した。ろ過に要した時間は、62秒であった。

【0058】その後、得られた共凝固物を水洗、乾燥して、シリカ充填ゴム（I）151gを得た。シリカ含有率は、SBRゴム100重量部に対して49.1重量部

であった。

【0059】得られたシリカ充填ゴム(I)に表1に示す配合量になるように、シランカップリング剤(KBE-846、信越化学工業社製)を添加し、40℃のオープンロールを用いて混練した。得られたゴム組成物(A)に表1に示す配合量になるようにパラフィンワックス及びステアリン酸を添加し、バンバリーミキサー(東洋精機製 ラボプラスミル型式100C ミキサータイプB-250)を用いて120℃で1分間混練し、ゴム組成物(B)を得た。

【0060】このゴム組成物に表1に示す配合量になるように、亜鉛華、老化防止剤(ノクラック6C、大内新興化学工業社製)、加硫促進剤(ノクセラーCZ、大内新興化学工業社製)及び硫黄を加えて、バンバリーミキサーを用いて70℃で1分間混練し、ゴム組成物(C)を得た。このゴム組成物を160℃で15分間プレス加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0061】実施例2

実施例1において、ジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体の水溶液の添加量を104gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、シリカ充填ゴム(II)153gを得た。ろ過に要した時間は、66秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して49.8重量部であった。得られたシリカ充填ゴム(II)は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0062】実施例3

実施例1において、ジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体の代わりに、重量平均分子量が4万のジアルキルジメチルアンモニウムクロライド重合体を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、シリカ充填ゴム(III)149gを得た。ろ過に要した時間は、58秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して50.2重量部であった。得られたシリカ充填ゴム(III)は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0063】実施例4

実施例1において、ジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体の代わりにセチルトリメチルアンモニウムブロマイドを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、シリカ充填ゴム(IV)148gを得た。ろ過に要した時間は、72秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して48.3重量部であった。得られたシリカ充填ゴム(IV)は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0064】実施例5

実施例1において、シリカの水性懸濁液の量を1200g、3重量%の濃度に調整したジアルキルメチルアンン塩酸塩重合体の水溶液の量を156gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、シリカ充填ゴム(V)243gを得た。ろ過に要した時間は、128秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して147重量部であった。

【0065】得られたシリカ充填ゴム(V)は表1に示す割合でSBRを含有させたこと以外は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0066】実施例6

実施例1において、純水800gとシリカの水性懸濁液400gとSBRゴムラテックス(固形分:22%)480gの混合溶液を、1重量%の濃度に調整したジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体の水溶液156gにを攪拌しながら添加し、共凝固させた以外は、実施例1と同様の操作を行い、シリカ充填ゴム(VI)146gを得た。ろ過に要した時間は、68秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して48.2重量部であった。

【0067】得られたシリカ充填ゴム(VI)は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0068】実施例7

実施例1で用いたシリカ湿ケーキを用い、シリカ濃度が13重量%になるように純水を混合し、ホモジナイザーで予備分散後、高圧ホモジナイザーを用いて、処理圧力80MPaで1回処理を行うことにより、粉碎を行い、シリカの水性懸濁液を得た。得られた水性懸濁液中のシリカの平均粒子径は0.45μmであった。次いで、実施例1と同様に共凝固の操作を行い、シリカ充填ゴム(VII)147gを得た。ろ過に要した時間は、128秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して49.8重量部であった。

【0069】得られたシリカ充填ゴム(VII)は、表1に示す配合量になるように、SBR、各種添加剤を配合し、実施例1と同様に、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0070】比較例1

実施例1で用いたシリカ湿ケーキを用い、シリカ濃度が13重量%になるように純水を混合し、ホモジナイザーを用いて10分間攪拌、粉碎し、シリカの水性懸濁液を得た。得られた水性懸濁液中のシリカの平均粒子径は15μmであった。次に、純水800gとシリカ水の性懸濁液400gとSBRゴムラテックス(固形分:22%)480gを混合・攪拌した。

【0071】この混合液に3%の濃度に調整した硫酸水溶液を攪拌しながら添加し、共凝固を試みたが、ゴムとシリカが分離し、均一なシリカ充填ゴムが得られず、ゴ

## 11

ムが主体の部分とシリカが主体の部分の混合物が138g得られた。ろ過に要した時間は、420秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して、ゴムが主体の部分では12.5重量部、シリカが主体の部分では912重量部であった。

【0072】得られたゴムとシリカの混合物は、実施例1と同様に各種添加剤を配合し、混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

## 【0073】比較例2

実施例1で用いたシリカ湿ケーキを用い、シリカ濃度が1013重量%になるように純水を混合し、シリカ100重量部に対して3重量部になるように、重量平均分子量が2万のジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体の水溶液を加えた。この混合液をホモジナイザーを用いて予備混合した後、高圧ホモジナイザーを用いて、処理圧力80MPaで1回処理を行うことにより、粉碎と表面処理を同時に行い、表面処理シリカ水性懸濁液を得た。得られた水\*

表1

	単位	実施例1～4、 6、7 比較例2	比較例1	実施例5
シリカ充填ゴム	重量部	150	—	83
SBR	重量部	—	—	67
シリカとゴムの混合物	重量部	—	150	—
シランカップリング剤	重量部	5	5	5
パラフィンワックス	重量部	1	1	1
ステアリン酸	重量部	2	2	2
亜鉛華	重量部	4	4	4
老化防止剤	重量部	1	1	1
加硫促進剤	重量部	1、5	1、5	1、5
硫黄	重量部	2	2	2

【表2】

表2

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	
濾過時間	秒	62	66	58	72	128	68	128	420	365	
シリカ 充填 ゴム物性	300% モジュラス	MPa	7.2	7.3	7.1	6.8	7.0	7.6	7.9	5.2	7.5
	引張り強度	MPa	27.3	28.2	27.7	26.8	28.1	27.5	29.3	22.7	28.1
	伸び	%	700	720	680	660	670	690	730	640	710
	摩耗減量	g	1.45	1.36	1.45	1.52	1.45	1.48	1.34	2.81	1.45

【発明の効果】本発明によれば、従来のゴムラテックスとシリカを共凝固し、シリカ充填ゴムを得る方法と比較し、以下の点に優れている。

- ・ろ過時間短縮による生産性向上
- ・平均粒子径1 $\mu$ mを超えたシリカへの適用が可能
- ・製造工程の簡略化

※

## 12

\*性懸濁液中のシリカの平均粒子系は、0.48 $\mu$ mであった。

【0074】次いで、上記表面処理シリカ水性懸濁液400gと実施例1で用いたSBRゴムラテックス480g、純水600gを混合し、十分攪拌した後、10%NaCl水溶液200ccを加えて共凝固させた。この凝固物を定量ろ紙（アドバンテック東洋（株）製定量ろ紙No.5A）を用いて、吸引ろ過した。ろ過に要した時間は、365秒であった。その後、水洗、乾燥して、シリカ充填ゴム（VIII）150gを得た。シリカ含有率は、SBRゴム100重量部に対して49.2重量部であった。

【0075】シリカ充填ゴム（VIII）は、実施例1と同様に混練、加硫して試験片を作製し、各物性を測定した。結果を表2に示す。

## 【0076】

## 【表1】

※本発明で得られたシリカは、上記のような種々の利点を有すると共に、各種ゴム製品を製造した際には、従来にない優れた効果を発揮する。

【0077】したがって、本発明にて製造したシリカ充填ゴムは、耐摩耗性や強度が必要とされるタイヤ等に適用できる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年11月16日(2001.11.16)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】カチオン性有機塩としては、これらのうち、一つの分子中に疎水基とカチオン性の親水基を有するカチオン性界面活性剤、高分子の主鎖にカチオン性の親水基が分岐した構造を有するカチオン性高分子が好適である。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】カチオン性界面活性剤をより具体的に例示すれば、セチルアミン塩酸塩、セチルジメチルアミン塩酸塩、セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルアミン塩酸塩、ステアリルジメチルアミン塩酸塩、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】カチオン性高分子をより具体的に例示すれば、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリジアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート、ポリジアルキルアミノエチルメタクリルアミド、ポリジアルキルアミノエチルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドアミン、ジシアンジアミド-ホルマリン

縮合物、ジシアンジアミドポリアルキル-ポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の化合物の塩酸塩、ジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体、更にポリジアルキルジメチルアンモニウムクロライド及びそのアクリルアミド等の共重合体、ポリメタクリル酸エステルメチルクロライド4級塩等を挙げることができる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】実施例5

実施例1において、シリカの水性懸濁液の量を1200g、3重量%の濃度に調整したジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体の水溶液の量を156gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、シリカ充填ゴム(V)243gを得た。ろ過に要した時間は、128秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して147重量部であった。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】実施例6

実施例1において、純水800gとシリカの水性懸濁液400gとSBRゴムラテックス(固形分:22%)480gの混合溶液を、1重量%の濃度に調整したジアルキルメチルアミン塩酸塩重合体の水溶液156gに攪拌しながら添加し、共凝固させた以外は、実施例1と同様の操作を行い、シリカ充填ゴム(VI)146gを得た。ろ過に要した時間は、68秒であった。また、シリカの含有率は、SBRゴム100重量部に対して48.2重量部であった。



**PAT-NO:** JP02003138025A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2003138025 A  
**TITLE:** PROCESS FOR PRODUCING SILICA-  
FILLED RUBBER  
**PUBN-DATE:** May 14, 2003

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
WATANABE, KAZUTAKA	N/A
YATABE, OSAMU	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
TOKUYAMA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP2001340812  
**APPL-DATE:** November 6, 2001

**INT-CL (IPC):** C08J003/16

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a silica-filled rubber comprising a rubber, such as an SBR, containing a highly dispersed silica with good productivity without the necessity for an operation such as a special mechanical kneading.

SOLUTION: A mixture of a rubber latex and

silica is mixed with a cationic compound to solidify them together. It is desirable that the silica used comprises a wet-type silica in the form of an aqueous suspension and that the wet-type silica is obtained in the form of a slurry or a wet cake without drying, which is used to prepare an aqueous dispersion.

COPYRIGHT: (C) 2003, JPO